UEBER EINIGE NEUE
DERIVATE
DES
ANTHRACHINONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

CARL DIERNFELLNER

AUS FREIBURG i. B.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1880.

Seinem Oheim

Herrn Carl Kübler

Apotheker in Munzingen

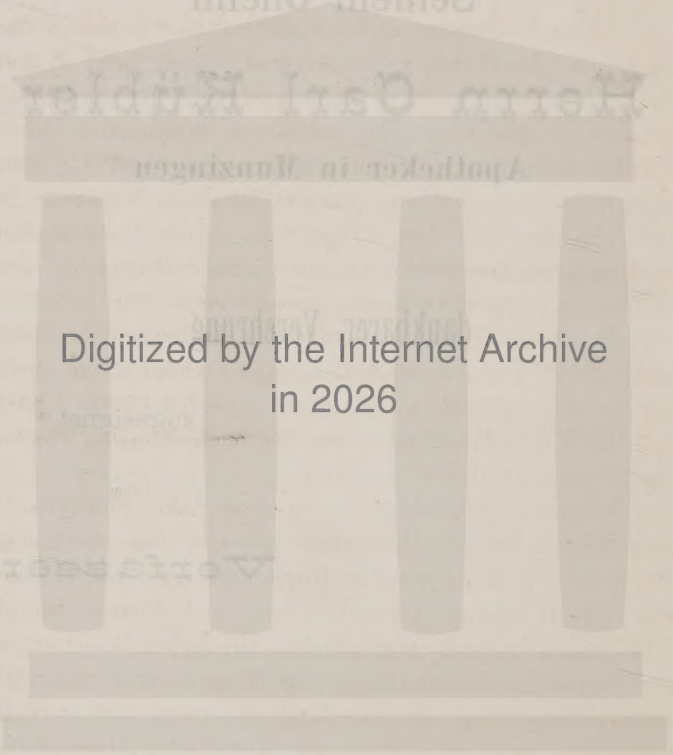
in

dankbarer Verehrung

zugeeignet

vom

Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0066

Das Anthracen ist hauptsächlich seit seiner ersten Synthese, die Limpricht (Annal. Chem. und Pharm. CXXXIX. 208) im Jahre 1866 ausführte, für die Chemie interessant geworden. Er erhielt es bekanntlich durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° C. Sein Vorgehen hatte bald zahlreiche, ähnliche Versuche im Gefolge, die alle darauf basirten, durch Condensation niederer, weniger Kohlenstoff im Kern enthaltender, aromatischer Körper Anthracenderivate zu bilden.

Entdeckt wurde überhaupt das Anthracen im Jahre 1832 durch Dumas und Laurent (Annal. chem. phys. (3) L 187. Annal. chem. phys. (3) LX. 220. LXVI. 145. LXXXII. 415.), die es aus den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers isolirten.

Eine ungleich höhere — weil zugleich theoretische und praktische — Bedeutung gewann das Anthracen durch die epochemachenden Untersuchungen von Gräbe und Liebermann (Annal. Chem. und Pharm. Suppl. VII. pag. 257), denen es glückte, die nahen Beziehungen der färbenden Bestandtheile der Krappwurzel zum Alizarin aufzudecken, und die durch die rasch sich vervollkommende und vereinfachende künstliche Darstellung eben dieser Farbstoffe aus Anthracen eine vollständige Umwälzung in der chemischen Farb-Industrie veranlassten.

Es haben sich deshalb seit dieser Zeit viele und bedeutende Forscher mit dem Studium der Anthracen-Verbindungen eingehend beschäftigt und sie haben so die Chemie um eine grosse Anzahl interessanter Körper be-

reichert. Gräbe und Liebermann selbst setzten ihre Arbeiten fort und stellten nach einander die Sulfosäuren und Chinone des Anthracens dar (Annal. Chem. und Pharm. CLX pag. 111); später folgte die Darstellung der Carbonsäuren (Berl. Berichte VII. 246) und der Hydroylderivate des Anthracens (Berl. Berichte IX. 1201.).

Auch im hiesigen Laboratorium sind in neuerer Zeit interessante Beobachtungen über Anthracenderivate, speciell über substituirte Anthrachinone gemacht worden, und ich habe es nun auf Veranlassung des Herrn Professor Claus unternommen, einen weiteren Beitrag zur Kenntniss ihrer Darstellung und ihrer Eigenschaften zu liefern; die erhaltenen Resultate sind in der vorliegenden Arbeit mitgetheilt.

Es wurde dabei vom Tetrabromanthracen, Tribromanthracen und Dibromanthracentetrabromid ausgegangen, diese Körper theils mit Salpetersäure, theils mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt und die daraus entstehenden gebromten Nitrochinone und verschiedene weitere Derivate näher untersucht.

Darstellung der gebromten Anthracene.

Als Ausgangssubstanz zur Darstellung der verschiedenen Bromverbindungen des Anthracens diente das Bibromanthracen, das auf folgende Weise dargestellt wird: (Auerbach: Das Anthracen und seine Derivate.) Man suspendirt Anthracen in Schwefelkohlenstoff, tröpfelt Brom in berechneter Menge langsam zu, worauf die Lösung sich erwärmt und grosse Mengen von Bromwasserstoff entweichen. Das in Schwefelkohlenstoff schwerlösliche Bibromanthracen scheidet sich grösstentheils sofort ab und wird von anhängendem Brom und verschiedenen sonst entstandenen Produkten durch Waschen mit Aether befreit und endlich durch Sublimation oder öfteres Umkrystallisiren aus Xylol rein erhalten, als ein gelber in Nadeln krystallisirender Körper, der bei 221° C. schmilzt. Wird dieses Bibromanthracen mit der berechneten Menge Brom (4 Molecüle Brom auf ein Molecül Bibromanthracen) unter einer Glasglocke in Berührung gelassen, so entsteht, nachdem alles Brom absorbirt ist, ein Additionsprodukt, nämlich Bibromanthracentetrabromid, das durch Waschen mit Aether von überschüssigem Brom und fremden Beimengungen befreit wird. Mässige Wärme und Lichtzutritt begünstigen die Reaction; Bromwasserstoff tritt nicht auf. Man erhält so eine fast farblose Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus Benzol absolut rein zu erhalten ist; sie schmilzt nicht unzersetzt; bei 170—180° C. entsteht unter Entbindung von Brom und Bromwasserstoff Tribromanthracen (vergl. unten Darstellung des Tribromanthracens.).

Uebergiesst man das auf obige Weise erhaltene Bibromanthracentetrabromid mit Alkohol, erwärmt und versetzt man mit wässriger Kalilauge von 25—30% Kali-

hydrat, so tritt sofort beträchtliche Volum- und Temperaturzunahme auf, und statt des fast farblosen Bibromanthracentetrabromids erhält man hellgelb gefärbtes Tetrabromanthracen, das durch Sublimation oder durch Umkrystallisiren aus Xylol rein dargestellt werden kann, nachdem vorher durch Auswaschen mit Wasser überschüssiges Aetzkali, Alkohol und gebildetes Bromkalium entfernt worden sind.

I. Tetrabromanthracen und rauchende Salpetersäure: Mononitrodibromanthrachinon.

Es wurde ein Gewichtstheil Tetrabromanthracen mit der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure vorsichtig und in geräumigem Kolben übergossen. Eine mässige Einwirkung erfolgte, die sich im Ausstossen dunkelrother Dämpfe von Untersalpetersäure und Brom und im Erwärmen des Gemenges zeigte. Nach kurzer Zeit hörte jedoch die Entwicklung auf und trat erst beim Erhitzen wieder ein, bis endlich nach stundenlangem Kochen zum grössten Theile Lösung erfolgte. Dieselbe wurde vom Rückstande, der später noch einmal mit der entsprechenden Menge Salpetersäure in gleicher Weise behandelt wurde, durch Glaswolle abfiltrirt und das Filtrat in einen bedeutenden Ueberschuss kalten Wassers gegossen, wobei sich sofort gelbliche Flocken abschieden.

Diese wurden abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und durch wiederholte Sublimation gereinigt; die dabei auftretende Verkohlung ist nicht unbedeutend. Das erhaltene Produkt stellt gelbe, feine, meist baumartig verzweigte Nadeln dar, die den Schmelzpunkt 245° C. (uncorr.) besitzen, sich leicht in heissem Eisessig, wenig in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Beim Versuch, den Körper durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder aus Alkohol zu reinigen, zeigt sich sein Schmelzpunkt etwas niedriger, als bei dem durch Sublimation erhaltenen Produkt.

Qualitative Reactionen mit Natrium auf Stickstoff

und mit Aetzkalk auf Brom ergeben das Vorhandensein beider, und da ferner auf Zusatz von Natriumamalgam zur alkoholischen Lösung des Körpers die characteristische Anthrachinon-Reaction erfolgt, so lässt sich die Bildung eines substituirten Chinons voraussehen, was durch die folgenden Analysen seine Bestätigung findet.

Die Verbrennungen geschahen mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupfer- und Silber-Spirale.

1) Angewandte Substanz = 0,2892 Grm.
CO_2 = 0,4356; C = 0,1188; C = 41,07%
H_2O = 0,0360; H = 0,0040; H = 1,38 „

2) Angewandte Substanz = 0,2740 Grm.
CO_2 = 0,4088; C = 0,1116; C = 40,72%
H_2O = 0,0387; H = 0,0043; H = 1,56 „

Die Brombestimmungen geschahen durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk, Fällen des Broms mit Silber-Nitrat und Wiegen des Bromsilber's.

1) Angewandte Substanz = 0,3963 Grm.
AgBr = 0,3640; Br = 0,1548; Br = 39,06%

2) Angewandte Substanz = 0,3562 Grm.
AgBr = 0,3280; Br = 0,1403; Br = 39,38%

Berechnet auf Mononitrodibromanthrachinon:	Gefunden:
C = 40,87%	C = 41,07%; 40,72%
H = 1,21 „	H = 1,38 „ 1,56 „
Br = 38,92 „	Br = 39,06 „ 39,38 „

Es war also hierbei ein Mononitrodibromanthrachinon ($C_{14}H_5(NO_2)Br_2O_2$) erhalten worden.

Der eben beschriebene Versuch ist schon von Claus und Hertel (vergl. Hertel Inaug.-Dissert. Frbg. 1878) in ähnlicher Weise ausgeführt worden, und gelangten sie zu der Formel eines Mononitromonobromanthrochinons.

a) Reduction des Mononitrodibromanthrachinon's durch Zinn und Salzsäure: Monoamidodibromanthrachinon.

Der Reductionsversuch mit Zinn und mit Salzsäure musste, falls die Reaction glatt verlief, ein Amidoproduct liefern, dessen Entstehung eine Bestätigung für die eben aufgestellte Formel des Mononitrodibromanthrachinon's liefern konnte. Ich rieb zu diesem Zwecke den gelben Nitrokörper mit einer concentrirten salzsauren Lösung von Zinnchlorür an und erhitzte das Gemenge bis zum Kochen: Die gelbe Masse verwandelt sich dadurch in eine dunkelroth gefärbte Substanz, die auf's Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen und darnach getrocknet wird. Durch Sublimation erhält man den Körper in prachtvoll rothen, baumartig angeordneten Nadeln.

Ebenso vollzieht sich durch Einwirkung von Zink und Eisessig der Reductionsprocess in ganz gleicher Weise.

Der Körper löst sich am leichtesten in einem Gemenge von Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol, Eisessig, Chloroform, Aether und Alkohol; diese Lösungen besitzen eine orangerothe Farbe. Der Körper ist unlöslich in Wasser wie in Alkalien und zeigt keine basischen Eigenschaften; sein Schmelzpunct liegt bei 269—270° C. (uncorr.)

Die qualitativ angestellten Versuche ergaben, dass der Körper zinnfrei ist, dagegen Stickstoff und Brom enthält.

Die Verbrennungen, die mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupfer- und Silber-Spirale ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

1) Angewandte Substanz = 0,3267 Grm.
   CO_2 = 0,5388; C = 0,1469; C = 44,65%
   H_2O = 0,0717; H = 0,0079; H = 2,40 „
2) Angewandte Substanz = 0,3678 Grm.
   CO_2 = 0,5961; C = 0,1625; C = 44,18%
   H_2O = 0,0628; H = 0,0069; H = 1,89 „

Die Brombestimmungen geschahen durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk.

1) Angewandte Substanz = 0,3023 Grm.
   Ergab durch Titriren mit Silberlösung und Rhodanammonium = 42,12% Brom.
2) Angewandte Substanz = 0,4028 Grm.
   Ergab auf gewichtsanalytischem Wege:
   AgBr = 0,3933; Br = 0,1673; Br = 41,53%.

Diese Resultate führen zu der Formel des Monamidodibromanthrachinon's, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet auf $C_{14}H_5Br_2(NH_2)O_2$:	Gefunden:
C = 44,09%	C = 44,65%; 44,18%
H = 1,85 „	H = 2,40 „ 1,89 „
Br = 41,99 „	Br = 42,10 „ 41,53 „

b) Reduction des Monoamidodibromanthrachinon's durch Natrium-Amalgam: Monoamidoanthrachinon.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit obiger Formeln liess sich dadurch beibringen, dass ich Natriumamalgam — d. h. Wasserstoff in statu nascendi in alkalisch-alkoholischer Lösung — auf den Nitrokörper einwirken liess.

Bekanntlich wird in nitrirten Anthrachinonabkömmlingen bei dieser Reaction die Nitrogruppe direkt und glatt in die Amidogruppe verwandelt, während aus den Nitrobenzolen hierbei Azokörper entstehen (vergl. Hertel Inaug.-Dissertation, Freiburg 1878). Wirklich erhielt ich auch nach genügender Einwirkung des Natriumamalgams das Monoamidoanthrachinon ($C_{14}H_7(NH_2)O_2$) in schön rothen Nadeln, die den Schmelzpunct 254° C. besitzen.

Ich combinirte den Versuch insoweit, als ich damit zugleich Brombestimmungen des Nitro- und des Amido-

körpers verband, die meine früher gefundenen Resultate bestätigten.

Es wurden nämlich abgewogene Mengen beider Substanzen in alkoholischer Lösung längere Zeit der Einwirkung von überschüssigem Natriumamalgam ausgesetzt. Bei der ersten Einwirkung des Amalgams färbt sich die Flüssigkeit tiefroth, und es ist nun die characteristische Anthrachinon-Reaction die, dass diese rothe Lösung durch Schütteln oder Einleiten von Luft wieder entfärbt werden kann, dass also intermediär gebildetes Anthrahydrochinon wieder zu Chinon oxydirt wird. Erst wenn der Wasserstoff längere Zeit eingewirkt hat, bleibt die rothe Färbung auch beim Schütteln mit Luft constant, und damit ist die Bildung von Amidoanthrachinon endgültig vor sich gegangen. Natürlich findet sich das Brom als Brom-Natrium in Lösung.

Die Lösungen der beiden Körper werden auf dem Wasserbade verdampft, bis aller Alkohol entfernt ist, und dann mit Wasser versetzt, worauf ein braunrother Niederschlag sich bildet, der abfiltrirt und getrocknet nach dem Sublimiren die Eigenschaften des Monoamidoanthrachinon's in evidenter Weise zeigt. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert und durch Silbernitratlösung und Zurücktitriren mit Rhodanammoniumflüssigkeit die relativen Brommengen bestimmt. Die erhaltenen Zahlen entsprechen den oben aufgestellten Formeln, da ich bei 0,3470 Grm. angewandter Substanz des Amidokörpers 41,40% und bei 0,2964 Grm. angewandter Substanz des Nitrokörpers 38,18% Brom fand.

Der Versuch, auch das entstandene Amidoanthrachinon beider Körper gewichtsanalytisch zu bestimmen, fiel nur annähernd genau aus.

c) Versuch der Einführung von Hydroxylgruppen für Brom.

Da es nicht unwahrscheinlich schien, dass durch das Nebeneinanderliegen von zwei Bromatomen und einer Nitrogruppe eines der ersteren beweglich würde, also gegen andere einwerthige Gruppen, wie OH oder NH_2, ausgetauscht werden könnte; so wurde zunächst folgender Versuch ausgeführt.

Das reine Mononitrodibromanthrachinon wurde mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge, die, um sie chlorfrei zu bekommen, durch Auskochen von Natriumamalgam erhalten worden war, längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Man erhält dabei eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, während der grösste Theil der Substanz sich schwärzt und ungelöst zurückbleibt. Die vom Rückstand abfiltrirte Lösung wird bis zum Verschwinden des Alkohols abgedampft, darauf die wässrige natron-haltige Flüssigkeit mit einer Säure bis zur Sättigung versetzt, worauf sich sofort gelbbraune Flocken abscheiden.

Das Verhalten und die Bildungsweise des Körpers lassen die Annahme nicht unberechtigt erscheinen, dass hier eine phenolartige Verbindung, ein Mononitromonobromanthrol vorläge. Um dies festzustellen, wurde der Körper mit Aether behandelt, worin sich aber nur ein sehr geringer Theil löst. Diese ätherische Lösung wird von dem Rückstand und (vermittelst des Scheidetrichters) von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und langsam eindunsten gelassen. Der Körper zeigt keine deutliche Krystallisation, dagegen sublimirt er in hellgelben, krystallinischen, länglichen Blättchen, die sich an der Luft bald bräunen und gleich von Anfang an eine grosse Neigung zeigen, Feuchtigkeit anzuziehen; in Alkalien, Ammoniak und Barytwasser löst er sich leicht und mit dunklerer Farbe auf. Die eventuell mit Salpetersäure

angesäuerte Natronlösung zeigt eine sehr schwache Bromreaction. Verschiedene Versuche, den Körper auch auf andere Weise als durch Sublimation zu reinigen, bestanden darin, ihn in viel Wasser oder in Alcohol zu lösen, mit Thierkohle zu kochen und darauf unter der Luftpumpe auskrystallisiren zu lassen: Es resultirte dabei immer der gleiche braungelbe Körper von schmieriger Beschaffenheit. Sein Schmelzpunct liegt bei 165—170° C.

Der grösste Theil der mit Säure gefällten braungelben Flocken hatte sich, wie oben erwähnt, nicht in Aether gelöst und es scheint, dass durch längeres Kochen und den reducirenden Einfluss des Alkohols die Nitrogruppe angegriffen wird, und so Azoverbindungen erzeugt werden, welche Annahme durch das humusartige Aussehen des Körpers einigermassen bestätigt wird.

Aehnlich wie das Mononitrodibromanthrachinon wurde auch die entsprechende Amidoverbindung mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler erhitzt, wobei die gleichen Erscheinungen sich verfolgen liessen.

Um eine bessere Ausbeute des phenolartigen Productes zu erzielen, wurden verschiedene Concentrationen von Kali mit mehr und weniger Alkohol angewandt, auch bald längere, bald kürzere Zeit gekocht, ohne dass sich jedoch mehr von dem Körper gebildet hätte.

Der braunschwarze Rückstand wurde nun untersucht und mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Die Lösung erfolgt meist mit röthlicher Farbe, besonders leicht in heissem Eisessig, weniger in Alkohol. Durch Behandeln mit Thierkohle, durch Ausfällen mit Wasser oder langsames Eindunsten erhielt ich mehr oder minder rothbraun bis gelb gefärbte Substanzen vom Schmelzpunct 180° bis 195° C., bis endlich eine Sublimation schön gelbe Nadeln lieferte, die die Anthrachinon-Reaction zeigten, den Schmelzpunct 245° C. besassen und in allen übrigen Eigenschaften dem Ausgangsproducte, dem Mono-

nitrodibromanthrachinon, glichen. Es scheint also, dass die Anthrolbildung unter diesen Umständen, wenn nur eine Nitrogruppe im Molecül sich befindet, blos in sehr geringem Maasse stattfinden kann.

d) Behandlung des Mononitrodibromanthrachinon's mit alkoholischem Ammoniak.

Zur Ausführung des dem vorausgehenden analogen Versuches der Einführung von Amidogruppen statt des Broms, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Etwa ein halbes Gramm des reinen Nitrokörpers wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak (ungefähr 20 Grm. 6% Lösung) in Röhren eingeschlossen und eine grössere Anzahl solcher Röhren im Wasserbade zwei Tage lang erhitzt. Ich erhielt dabei eine dunkelroth gefärbte Lösung, daraus abgesetzte rothbraune Krystalle und einen ebenso gefärbten Rückstand. Die Krystalle und die aus der Lösung mit Wasser gefällte Substanz, sowie der Rückstand wurden getrennt untersucht. Es zeigte sich, dass alle drei Modificationen denselben in Alkohol und Aether ziemlich schwer mit rothbrauner Farbe löslichen Körper darstellen, der diese Farbe auch beim Behandeln mit Thierkohle beibehält; die Verbindung löst sich leichter in Benzol und Eisessig mit orangerother Farbe und sublimirt in schönen, brennend rothen Nadeln, die den Schmelzpunct 233° C. (uncorr.) zeigen. Bromammonium liess sich in der Flüssigkeit, die durch Abdampfen des alkoholischen Ammoniak's und Zusatz von wenig Wasser und reiner Salpetersäure erhalten worden war, mit Sicherheit nicht nachweisen.

Der reine sublimirte Körper ist absolut unlöslich in Wasser, auch in Säuren oder Alkalien löst er sich selbst beim Kochen nicht auf. Seine Löslichkeitsverhältnisse gegen Alcohol, Aether etc. sind oben schon angeführt worden.

Angestellte qualitative Untersuchungen ergaben Anwesenheit von Brom und Stickstoff und Elementar-Analyse, quantitative Stickstoff- und Bromstimmung führen zu untenstehender Formel.

Die Verbrennungen geschahen mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale.

1) Angewandte Substanz = 0,2670 Grm.
   CO_2 = 0,4406; C = 0,1211; C = 45,35%
   H_2O = 0,0670; H = 0,0074; H = 2,77 „
2) Angewandte Substanz = 0,2174 Grm.
   CO_2 = 0,3574; C = 0,0974; C = 44,80%
   H_2O = 0,0462; H = 0,0051; H = 2,34 „
3) Angewandte Substanz = 0,2448 Grm.
   CO_2 = 0,4015; C = 0,1095; C = 44,73%
   H_2O = 0,0475; H = 0,0052; H = 2,12 „

Die Brombestimmungen wurden ausgeführt, indem die Substanz mit Aetzkalk geglüht und das Brom vermittelst Silber-Nitrat's auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt wurde.

1) Angewandte Substanz = 0,2370 Grm.
   AgBr = 0,2369; Br = 0,1013; Br = 42,74%
2) Angewandte Substanz = 0,2540 Grm.
   AgBr = 0,1258; Br = 0,1076; Br = 42,48%

Die Stickstoffbestimmungen führte ich auf volumetrischem Wege durch Verbrennen der Substanz mit Kupferoxyd und Auffangen des gasförmigen Stickstoff's über Kalilauge und Quecksilber aus.

1) Angewandte Substanz = 0,3590 Grm.
   Ergab 33,6^{ccm} Stickstoff bei 22° C. Temperatur und bei 743,5^{mm} Barometerstand; entspricht 30,3^{ccm} bei 0° C. und normalem Druck = 0,03843 Grm. Stickstoff oder 10,60%.
2) Angewandte Substanz = 0,3497 Grm.
   Ergab 35,8^{cc} Stickstoff bei 26° C. Temperatur und 750^{mm} Druck; entspricht 31,77^{cc} bei nor-

maler Temperatur und normalem Barometerstand = 0,039821 Stickstoff oder 11,10%.

3) Angewandte Substanz = 0,3646 Grm. Ergab 37,20cc Stickstoff bei 25° C. Temperatur und 744mm Barometerstand; entspricht bei normaler Temperatur und Normal-Druck = 0,041831 Grm. Stickstoff oder 11,47%.

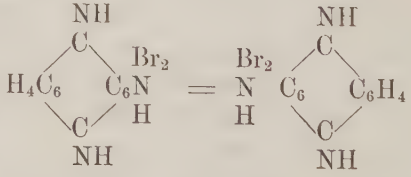
Diese Analysen führen zu der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_7Br_2N_3$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,56%	C = 45,35%; 44,80%; 44,73%
Br = 42,42 „	Br = 42,74 „ 42,48 „
H = 1,85 „	H = 2,77 „ 2,34 „ 2,12 „
N = 11,14 „	N = 10,60 „ 11,10 „ 11,47 „

Dass wirklich der Anthracenkern in dieser Verbindung intact geblieben ist, wurde dadurch bewiesen, dass eine Reduction des Körpers mittelst Zinkstaub schön weisse, blau fluorescirende Blättchen liefert, die ihren Eigenschaften und ihrem Schmelzpuncte nach, der bei 213° C. liegt, unzweifelhaft Anthracen darstellen.

Nebenbei ausgeführte Kalischmelzen im Silbertiegel ergaben weder Alizarin noch Purpurin, sondern nach dem Ausfällen mit Säure blos dunkelbraun gefärbte Producte.

Am Besten und Wahrscheinlichsten lässt sich die Structur der oben angegebenen Formel nach folgendem Schema ausdrücken:



Es wären also die beiden Chinonsauerstoffatome durch Imidgruppen ersetzt und die Nitrogruppe durch den des-

oxydirenden Einfluss des Alkohols zu Stickstoff übergeführt, der seine zwei freien Valenzen dazu verwendet hätte, um noch ein gleiches Anthrachinonsubstitutionsproduct zu einem Molecül zu binden.

Zu einer ganz ähnlichen Auffassung, analog der eben angenommenen, gelangte auch E. von Sommaruga (Berl. Berichte XI, 1242) für ein Product, das er ebenfalls durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon erhalten hatte.

Es ist demnach das Product der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Mononitrodibromanthrachinon aufzufassen als ein Azoanthracendibromdiimid oder ein Dianthracendibromdiimidazotid.

Dass dieser Versuch nach der eben entwickelten Weise verlief, bestätigt meine schon in dem vorausgehenden Versuch aufgestellte Ansicht, dass bei dem Vorhandensein blos einer Nitrogruppe im Molecül die Beweglichkeit der Bromatome gegen substituirende Agentien noch eine äusserst geringe ist.

II. Tetrabromanthracen mit Salpetersäure und Schwefelsäure: Dinitrodibromanthrachinon.

Um mir zunächst darüber Gewissheit zu verschaffen, ob die Schwefelsäure nicht etwa eine sulfonirende Wirkung auf das Tetrabromanthracen ausübe, wurde ein Theil des letzteren mit der fünffachen Menge reinen Schwefelsäurehydrates, die nach und nach bis zur zehnfachen gesteigert wurde, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Es erfolgt ohne bemerkbare Reaction eine dunkelgrüne Färbung der Flüssigkeit, jedoch lösen sich nur unbedeutende Mengen des festen Körpers auf. Es wurde deshalb auf freiem Feuer vorsichtig erhitzt bis fast zum Kochen der Säure, wodurch die Flüssigkeit vom Dunkelgrünen in ein gesättigtes Braun übergeht und fast alles Tetrabromanthracen sich löst, jedoch ohne dass sich schweflige Säure dabei entwickelt. Die Lösung wurde durch Glaswolle in überschüssiges kaltes Wasser filtrirt, worauf sich sofort rothbraune Flocken abschieden. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und dann auf ihre Eigenschaften geprüft.

Der Körper zeigt sich ziemlich leicht löslich in Eisessig, aus dem er durch Wasser in gelbrothen Flocken gefällt wird; ebenso löst er sich, wenn auch schwieriger, in Alkohol, Aether und Benzol. Aus alkoholischer Lösung fällt er ebenfalls in röthlichen Flocken.

Um nachzuweisen, dass sich nicht vielleicht eine Sulfosäure gebildet hätte, die im Wasser gelöst enthalten sein müsste, wurde das wässrige schwefelsaure Filtrat

mit Baryumcarbonat gesättigt, der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt, und die nun erhaltene Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Es zeigte sich kein Rückstand eines Barytsalzes: Demnach ist keine Sulfonsäure gebildet, sondern die Tetrabromverbindung einfach von der concentrirten Schwefelsäure aufgelöst worden.

Das röthliche Product wurde endlich zur definitiven Reinigung einer Sublimation unterworfen, wobei die schön gelben Nadeln des Tetrabromanthracens auftraten, die in Löslichkeitsverhältnissen und im Schmelzpunct mit der Ausgangssubstanz identisch waren.

Nach diesem Versuch brauchte man also kein Bedenken zu tragen, das energischer nitrirende Gemisch von zwei Theilen Schwefelsäure und drei Theilen Salpetersäure zur Verwendung zu bringen, ohne eine Complication der Reaction durch zugleich erfolgende Sulfonirung befürchten zu müssen.

Es wurde deshalb gleich der Versuch in Angriff genommen, ob nicht durch Einwirkung dieses Nitrirungsgemisches vielleicht ein höher nitrirtes Chinon des Anthracens entstehen könnte.

Zu diesem Zwecke wurde das fein gepulverte Tetrabromanthracen mit der zehnfachen Menge des Gemenges vorsichtig übergossen: Es zeigt sich gleich Anfangs, und ehe noch erhitzt wurde, eine lebhafte Entwickelung von Brom- und Untersalpetersäure-Dämpfen, sowie ziemlich starke Selbsterwärmung der Masse. Die vollständige Einwirkung und Lösung erfolgt jedoch, wie beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure allein, nur schwierig und nach sehr langem Kochen. Der gelöste Körper wurde nach dem früheren Vorgange noch heiss mit vielem kaltem Wasser gefällt, auf einem Saugfilter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Er stellt eine hellgelbe, pulverförmige Masse dar,

die in diesem rohem Zustande den Schmelzpunct 142° C. besitzt; das Schmelzen erfolgt unter starkem Aufblähen. Der Körper ist nicht sublimirbar, sondern schmilzt zu einer braunschwarzen, nach dem Erkalten in glänzenden Splittern ablösbaren Masse, die sich zum Theil in viel Alkohol wieder auflöst, zum Theil verkohlt ist. Wie eben angedeutet, ist das Product in Alkohol nur wenig löslich, unlöslich in kaltem Aether, wenig löslich in kochendem, mehr in Benzol und Chloroform. Es löst sich dagegen ziemlich leicht in Eisessig und lässt sich daraus rein darstellen, indem es durch öfteres Umkrystallisiren aus einer gesättigten Eisessigsolution vom Schmelzpunct 239° C. (uncorr.) erhalten wird.

Der Körper zeigt evident die characteristische Chinonreaction mit Natriumamalgam, und qualitative Reactionen ergeben das Vorhandensein von Stickstoff und Brom.

Die quantitativen Analysen stimmen auf die Formel eines Dinitrodibromanthrachinon's, was sich aus folgenden Zahlen ergibt.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei- und Kupferoxyd bei vorgelegter Kupfer- und Silber-Spirale ausgeführt.

1) Angewandte Substanz = 0,3579 Grm.

CO_2 = 0,4804; C = 0,1310; C = 36,60%
H_2O = 0,0395; H = 0,0043; H = 1,20 „

Die Brombestimmungen geschahen durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk und Fällen der salpetersauren Lösung mit Silber-Nitrat.

1) Angewandte Substanz = 0,4042 Grm.

AgBr = 0,3366; Br = 0,1440; Br = 35,82%

Berechnet auf $C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$:	Gefunden:
C = 36,84%	C = 36,60%
H = 0,87 „	H = 1,20 „
Br = 35,08 „	Br = 35,82 „

Dadurch dass es mir gelang, ein Chinon zu erhalten, in welchem zwei Nitrogruppen neben zwei Bromatomen im Molecül sich befinden, ist ein ergiebiges Versuchsfeld für die Feststellung der Hypothese geschaffen, dass durch den Eintritt von mehr Nitrogruppen in das Molecül eines halogensubstituirten aromatischen Körpers die Reactionsfähigkeit desselben entsprechend gesteigert wird; dass also hier in diesem Falle die Bromatome leichter beweglich und gegen entsprechende Substituenden austauschbar werden.

Ein negativer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist durch die kaum nachweisbare Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und durch die total anders verlaufende Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Mononitrodibromanthrachinon geliefert worden.

Jedoch wurde vorher noch ein Versuch in Angriff genommen, der zugleich für die Richtigkeit der eben aufgestellten Formel als Controle gelten konnte: Es ist dies die Einwirkung von Natriumamalgam auf das in Alkohol gelöste Dinitrodibromanthrachinon.

a) Natriumamalgam und Dinitrodibromanthrachinon: Diamidoanthrachinon.

Dinitrodibromanthrachinon wurde in heissem Alcohol gelöst und längere Zeit Natriumamalgam darauf einwirken gelassen: Die Flüssigkeit färbt sich sofort tiefdunkelroth, welche Färbung sich Anfangs durch Einleiten von Luft wieder aufheben lässt, bis endlich das prachtvolle Himbeer-Roth der Lösung auch bei starkem Schütteln mit Luft unverändert bleibt. Nachdem die Einwirkung längere Zeit gedauert hat, wird der Alkohol abgedampft, der aus der wässrig-alkalischen Flüssigkeit abgeschiedene rothe Körper abfiltrirt, getrocknet und sublimirt. Im Filtrat lässt sich Brom in grosser Menge leicht nach-

weisen, während der Rückstand sich als bromfrei aber stickstoffhaltig zeigt.

Der Körper sublimirt in gesättigt rothen, federartig vereinigten Nadeln, schmilzt bei 236° C., löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform und Benzol mit der oben beschriebenen, schön dunkelrothen Farbe, ist in starken Säuren ziemlich, in verdünnten nur sehr wenig löslich und fällt beim Uebersättigen der sauren Lösung mit Ammoniak unverändert wieder aus.

Alle diese Eigenschaften, sowie die Art der Bildung weisen mit Sicherheit darauf hin, dass das erhaltene Product als das schwach basische Diamidoanthrachinon anzusprechen ist, wie es durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi in alkoholisch-alkalischer Lösung aus Dinitrodibromanthrachinon der Theorie nach entstehen muss.

Hieran schloss sich direct ein weiterer Reductionsversuch, der in folgender Weise ausgeführt wurde.

b) Zinn und Salzsäure auf Dinitrodibromanthrachinon.

Das Dinitrodibromanthrachinon wurde mit dem Reductionsgemisch von Zinn und Salzsäure angerieben und gekocht: Es trat auch hier Rothfärbung respective Amidirung ein, und ich glaube mich zu der Annahme berechtigt, den erhaltenen, dunkelrothen Körper als Diamidodibromanthrachinon zu bezeichnen, dessen Entstehung durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in saurer Lösung auf das Nitroproduct theoretisch zu erwarten ist. Ein kleiner Theil des Körpers löst sich, wie das auch beim Monoamidodibromanthrachinon der Fall ist, in der Salzsäure auf, fällt aber schon beim Zusatz von Wasser, wie dies beim Auswaschen geschieht, in rothen Flocken aus. Der Körper wird auf dem Filter gut ausgewaschen und dann getrocknet. Er ist mit schön rother, wenn

auch nicht sehr intensiver, Farbe nur wenig in Aether und Alkohol löslich, etwas mehr löst er sich in Benzol, reichlich in Eisessig. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung scheidet er sich in äusserst fein vertheiltem Zustande nur sehr langsam pulverförmig ab, weshalb zur Reinigung des Körpers das Ausfällen aus Eisessig (in dichten rothen Flocken) practischer erscheint, besonders da er sich darin auch in beträchtlicherer Menge löst. Er ist nicht sublimirbar und sein Schmelzpunct liegt bei 180 bis 183° C. (uncorr.).

Vorläufige qualitative Analysen ergaben das Vorhandensein von Brom und Stickstoff.

c) Dinitrodibromanthrachinon mit Kalilauge.

Um zu den oben schon angedeuteten Versuchen über die Beweglichkeit des Broms überzugehen, wurde das Dinitrodibromanthrachinon zunächst mit wässriger Kalilauge in der Kälte behandelt, wobei jedoch keine Lösung, höchstens eine geringe Dunkelfärbung der Substanz erfolgt. Die Flüssigkeit nimmt jedoch alsbald eine dunkelrothe Farbe an, sobald das Gemenge erhitzt wird; das Eintreten dieser Reaction wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge sehr gefördert. Es wurde aber vorläufig, um die etwa möglichen desoxydirenden und auch vielleicht blos auf mechanischer Auflösung beruhenden Wirkungen des Alkohols auszuschliessen, von dieser Art der Einwirkung Abstand genommen. Gleichwohl lässt sich das Auftreten geringer Mengen humusartiger Substanz beobachten.

Die erhaltene dunkelrothbraune, einen Stich in's Grüngelbe zeigende Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt, worauf sich dunkelgelbe Flocken ziemlich zahlreich abscheiden; diese wurden durch Schütteln der Flüssigkeit mit Aether aufgenommen und mittelst des Scheidetrichters von der wässrigen Salzlösung getrennt. Den

ätherischen Auszug dunstete ich langsam ein, um den Körper möglicherweise in krystallinischem Zustande zu erhalten, was aber nur andeutungsweise gelang. Da der Körper nur wenig sublimirt und dann meist an den Wänden des Sublimationsgefässes zusammenschmilzt, konnte ich auch auf dem Wege der Sublimation keine Reinigung herbeiführen. Ein anderes Mittel, den Körper in krystallinischer Form zu erhalten, schien mir in folgendem Verfahren geboten: Er wurde in Ammoniak wieder aufgelöst und das erhaltene Anthrolat mit Salzsäure ausgefällt, worauf die ausgeschiedenen Flocken direct auf dem Filter gesammelt wurden; allein hier machte der äusserst fein vertheilte Zustand des Körpers, wodurch fast alle Substanz in das Filter gezogen wird, ferner die nicht unbedeutende Löslichkeit des Anthrols in Wasser und die ungenügende Menge des Materials ein rationelles Arbeiten unmöglich. Der Schmelzpunct des Körpers liegt ziemlich niedrig. Qualitative Reactionen ergeben das Vorhandensein von Brom und Stickstoff, quantitative Analysen, die also ein Product von der Formel $C_{14}H_4Br(OH)(NO_2)_2O_2$ ergeben müssten, konnten vor der Hand aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

Der Unterschied in der Reactionsfähigkeit des Mononitrodibromanthrachinons und des Dinitrodibromanthrachinons lässt sich aber deutlich schon daraus ersehen, dass wässrige Kalilauge auf das erstere auch beim Kochen nicht einwirkt, während letzteres dadurch stark angegriffen wird und sogar beim Zusammenreiben mit Kalilauge in der Kälte schon eine nicht zu verkennende Einwirkung erleidet.

d) Alcoholisches Ammoniak auf Dinitrodibromanthrachinon.

Durch Einwirkenlassen von mit Wasser verdünntem alkoholischem Ammoniak am Rückflusskühler oder besser

im eingeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 100° C. auf das Dinitrodibromanthrachinon zeigt sich eine fast augenblicklich erfolgende Rothfärbung der Flüssigkeit. Nachdem die Einwirkung längere Zeit gedauert hat, wird der Alkohol abgedunstet, worauf ein rother Körper pulverförmig ausfällt. In der abfiltrirten wässrigen Lösung lässt sich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Brom nachweisen, was zu der Annahme berechtigt, dass vermöge der gesteigerten Reactionsfähigkeit des Dinitrodibromanthrachinons ein Bromatom durch die Amidogruppe ersetzt ist und ein Dinitromonobrommonoamidoanthrachinon erhalten worden war, was auch durch die vorläufig angestellten qualitativen Analysen bestätigt wird, die das Vorhandensein von Brom und Stickstoff im Körper constatiren.

Ob beim Behandeln des Dinitrodibromanthrachinons mit absolutem alkoholischem Ammoniak die Reaction anders, vielleicht in ähnlicher Weise verläuft, wie ich das für das Mononitrodibromanthrachinon gezeigt habe, muss ich vorläufig unentschieden lassen und das Studium dieser interessanten Producte einer späteren Arbeit überlassen.

e) Anilin auf Dinitrodibromanthrachinon.

Wird die möglichst gesättigte, schwach gelbe alkoholische Lösung von Dinitrodibromanthrachinon mit Anilin versetzt, so entsteht zunächst eine prachtvoll purpurrothe Färbung der Flüssigkeit, aus der beim Zusatz einer genügenden Menge Wasser ein schön dunkelvioletter Körper herausfällt, der sich in Alkohol, Aether, Benzol, und Eisessig ziemlich leicht und mit ausserordentlich schöne Purpur-Nüancirungen zeigender Farbe auflöst.

Eine nähere Untersuchung dieses Körpers, der jedenfalls als ein Anilid aufzufassen ist, konnte leider nicht mehr unternommen werden.

III. Tibromanthracen und rauchende Salpetersäure: Monobromanthrachinon.

Nachdem ich die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure auf Tetrabromanthracen und über die dabei entstehenden Produkte beendet hatte; studirte ich auch das Verhalten des Tribromathracens bei analoger Behandlung und gelangte zu nachfolgenden Resultaten.

Aus dem Dibromanthracentetrabromid lässt sich durch Erhitzen desselben auf 200° C., was am Geeignetsten im Oelbad und in einer Retorte geschieht, leicht Tribromanthracen darstellen.

Es wird so lange erhitzt, bis keine Brom- und Bromwasserstoff-Dämpfe mehr entweichen, worauf die rückständige, zusammengebackene Masse mit dem besten Lösungsmittel des Körpers, mit heissem Benzol, ausgekocht und durch wiederholtes Umkrystallisiren endlich in reinem Zustande erhalten wird. Auf diesem Wege dargestellt, oder auch sublimirt, stellt das Tribromanthracen einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper dar, der den Schmelzpunkt 160° C. besitzt. (vgl. Auerbach: Das Anthracen und seine Derivate.)

Das Tribromanthracen wurde in analoger Weise wie das Tetrabromathracen vorsichtig und allmälig mit der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure (von 1,49 spec. Gewicht) übergossen. Schon gleich beim Zugiessen geringer Mengen von Salpetersäure tritt eine lebhafte Erwärmung des Gemenges und starke Entwickelung von Brom- und Salpetersäure-Dämpfen ein, die aber bald nach-

lässt, so dass auch nach dem Zusatz der zehnfachen Menge Salpetersäure noch längeres Erwärmen nöthig ist, um das Tribromanthracen in Lösung zu bringen; jedoch erfolgt im Allgemeinen die Lösung verhältnissmässig rasch und leicht.

Wie schon öfters angeführt, wird das erhaltene Produkt durch Eingiessen der salpetersauren Lösung in einen grossen Ueberschuss von Wasser gefällt, die herausfallenden orangegelben Flocken werden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Bei diesem Process ist jedenfalls ein Gemenge verschiedener Körper entstanden, was sich vor Allem darin zeigt, dass kein constanter Schmelzpunkt zu erhalten ist. Das Produkt löst sich blos in Eisessig in einigermassen ansehnlicher Menge: Alkohol, Aether und Benzol vermögen nur sehr wenig davon in Lösung zu bringen. Der gelbe Körper wurde nun portionsweise lange Zeit mit wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, so lange als sich die Kalilauge durch das Vorhandensein eines phenolartigen Körpers roth färbte. Als endlich das alkalische Filtrat fast farblos schien, wurde der Rückstand, der nun ein röthlich chokoladefarbenes Aussehen angenommen hatte, durch Auswaschen mit Wasser von Kali befreit, getrocknet und darauf näher untersucht.

Zuvor jedoch beschäftigte ich mich noch mit dem schön dunkelroth gefärbten, kalihaltigen Filtrat. Es wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf dunkelbraune Flocken sich abschieden, die mit Aether ausgeschüttelt nach dem Abdampfen und Trocknen eine braunschwarze, glänzende Masse darstellten. Verschiedene Versuche, diesen, seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach unzweifelhaft als Phenol aufzufassenden Körper zu reinigen, misslangen.

Auflösen in viel Wasser oder Alkohol, Kochen mit Thierkohle und Abdampfen unter der Luftpumpe, sowie

Destillation mit gespannten Wasserdämpfen führten zu keinem befriedigenden Resultate. Der Körper löst sich nur schwierig mit rother Farbe in Benzol und lässt sich nicht sublimiren.

Er scheint kein einheitliches, gleichmässig constituirtes Produkt zu sein und ist daher eine eingehendere Beschäftigung mit ihm kaum lohnend, besonders da er sich nur in verhältnissmässig geringem Maasse bildet.

Der obenerwähnte chokoladenfarbige Körper, dessen Schmelzpunkt etwa bei 175° C. liegt, wurde einer wiederholten Sublimation unterworfen: Ich erhielt dadurch federartig angeordnete Krystalle von gelbrother Farbe und vom Schmelzpunkt 187° C.[1]) Sie waren in Alkohol schwer, leichter in Aether, Eisessig und heissem Benzol löslich.

Qualitative Reactionen ergaben das Vorhandensein von Brom, nicht aber von Stickstoff, während derselbe rothbraune Körper in Alkohol gelöst und krystallisiren gelassen, etwas dunkler gelbe, mikroskopische Krystallnadeln liefert, die sich als brom- **und** stickstoffhaltig erwiesen. Um mir hierüber Klarheit zu verschaffen, ob vielleicht beim Sublimiren ein stickstoffhaltiger Körper und wieviel davon zurückbleibt, wurden 0,5887 Grm. des chokoladefarbenen Produktes auf einem Uhrglase abgewogen und auf dem Sandbade so lange vorsichtig sublimirt, als noch eine Spur überging, darauf wurde der Rückstand gewogen.

Es zeigte sich, dass eine schwarze, glänzende Masse im Gewicht von 0,0475 Grm. zurückgeblieben war, dass also von 0,5847 Grm. 0,5412 Grm. übersublimirten, oder dass von 100% Substanz 8,07% als unsublimirbarer Rest zurückblieben. Dieser Rückstand wurde auf Stickstoff untersucht und dieser reichlich nachgewiesen; das Ganze stellt stickstoffhaltige Kohle dar.

Es hat sich also jedenfalls bei Einwirkung der rau-

[1]) Vergl. Gräbe und Liebermann: Monobromanthrachinon: Lieb. Ann. Suppl. VII, 290.

chenden Salpetersäure ein stickstoffhaltiges Produkt in geringer Menge gebildet, das als nicht sublimirbar im Rückstand bleibt, eine Ansicht, die durch einen späteren Versuch (vergl. S. 36) bestätigt wurde.

Ausgeführte Analysen, Verbrennungen und Brombestimmungen führten für den sublimirten Körper zu folgenden Zahlen.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale ausgeführt.

1) Angewandte Substanz = 0,3362 Grm.
   CO_2 = 0,7138; C = 0,1946; C = 57,88%
   H_2O = 0,0965; H = 0,0107; H = 3,18 „
2) Angewandte Substanz = 0,4324 Grm.
   CO_2 = 0,9270; C = 0,2528; C = 58,46%
   H_2O = 0,1098; H = 0,0121; H = 2,65 „
3) Angewandte Substanz = 0,2262 Grm.
   CO_2 = 0,4840; C = 0,1320; C = 58,35%
   H_2O = 0,0531; H = 0,0059; H = 2,60 „

Die Brombestimmungen wurden durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk und Fällen des Bromcalciums mit Silber-Nitrat ausgeführt.

1) Angewandte Substanz = 0,4178 Grm.
   AgBr = 0,2658; Br = 0,1137; Br = 27,21%
2) Angewandte Substanz = 0,3365 Grm.
   AgBr = 0,2201; Br = 0,0941; Br = 27,96%

Diese Zahlen führen zu der Formel des Monobromanthrachinons ($C_{14}H_7BrO_2$), wie sich aus dem Vergleich der berechneten und gefundenen Procentzahlen ergibt.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,53%	C = 57,88%; 58,46%; 58,35%
H = 2,43 „	H = 3,18 „ ; 2,65 „ ; 2,60 „
Br = 27,87 „	Br = 27,21 „ ; 27,96 „.

Da jedoch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung des Körpers die charakteri-

stische Anthrachinon-Reaction in etwas modificirter Form erfolgt, so lag die Möglichkeit vor, dass vielleicht ein gebromtes Isomeres des Anthrachinons erhalten worden war.

Ich liess desshalb Natrium-Amalgam längere Zeit auf die sublimirte Substanz in alkoholischer Lösung einwirken, wodurch die Anfangs hellgelbe Flüssigkeit bald eine dunkelbraune und grüne Färbung annahm, die beim Einleiten von Luft wieder verschwand. Es wurde dann, nachdem die Einwirkung lange genug gedauert hatte, Wasser zugesetzt, der Alkohol verdampft und der in wunderschön ausgebildeten Nadeln abgeschiedene Körper auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Die wässrige Lösung lässt leicht Brom nachweisen, während der Rückstand sich als bromfrei zeigt, sobald die Einwirkung lange genug gedauert hat. Zugleich war der Schmelzpunkt auf 275—277° C. gestiegen (Gräbe und Liebermann geben 273° C. an). Der Körper lässt sich sublimiren und wird dann vom gleichen Schmelzpunkt und von der gleichen gelben Farbe erhalten. Erst bei oft wiederholter Sublimation, oder wenn der Körper mit einer Schicht Aetzkalk bedeckt bis zum Sublimiren erhitzt wird, ist er vollständig rein, fast farblos und in prachtvollen Krystallen zu erhalten.

Er ist sehr schwer löslich in Alkohol, etwas mehr in Aether, Benzol und Eisessig.

Angestellte Verbrennungen mit Kupferoxyd ergaben zur Evidenz die Formel des Antrachinons.

1) Angewandte Substanz = 0,2070 Grm.
CO_2 = 0,6070; C = 0,1655; C = 79,95%
H_2O = 0,0845; H = 0,0093; H = 4,49 „

2) Angewandte Substanz = 0,1967 Grm.
CO_2 = 0,5811; C = 0,1585; C = 80,75%
H_2O = 0,0800; H = 0,0088; H = 4,47 „

Es berechnen sich für das Antrachinon folgende Procentzahlen:	Gefunden:
C = 80,76%	C = 79,95%; 80,57%
H = 3,84 „	H = 4,49 „; 4,47%

Kleinere Versuche, durch Auflösen von Monobromanthrachinon in absolutem Aether und Behandeln mit absolut trockenem flüssigem Natrium-Amalgam zwei Molecüle Quecksilber zu verankern unter Austritt von Bromnatrium, also eine Reaction analog der Darstellung des Quecksilberdiphenyls herbeizuführen, ergaben kein sicheres Resultat. Es schied sich zwar bald ein dunkelgrün gefärbter Niederschlag ab, der auf einem Filter gesammelt und gut mit absolutem Aether ausgewaschen wurde; er nahm aber bald die graue Farbe fein vertheilten metallischen Quecksilbers an und zeigte auf dem Platinblech verbrannt nur Spuren organischer Substanz.

Die ätherische Lösung dampfte ich ein und erhielt daraus unverändertes Monobromanthrachinon.

Eine Bromreaction nach Zusatz von Wasser zum Niederschlag, Ansäuern mit Salpetersäure und Hinzufügen von Silbernitrat ergab kein deutliches Resultat.

In ähnlicher Weisse liess ich metallisches Natrium auf eine Lösung von Monobromanthrachinon in absolutem Aether einwirken, wobei die erst gelbe Lösung sich bald entfärbte und ein kirschrother Niederschlag entstand, der sich zum Theil auf die glatten Flächen unzersetzten Natriums anlegte und so dessen Einwirkung zum Stillstand brachte. Es scheint sich dabei eine direkte Verbindung von Natrium mit Anthrachinon gebildet zu haben. Der

farblose Aether wurde abfiltrirt und eingedampft, wobei sich ergab, dass sich nichts mehr darin gelöst befand; das Natrium und der anhängende feste Körper wurden unter Anwendung der nöthigen Vorsichtsmassregeln mit Wasser oxydirt und gelöst; es entsteht dadurch eine rothbraune, lebhaft dunkelgrün fluorescirende alkalische Lösung und ein violetter Niederschlag, der auf dem Platinblech mit Hinterlassung von wenig Asche verbrennlich ist.

Die genauere Untersuchung dieser Körper wird die Aufgabe einer weiteren Arbeit sein.

IV. Tribromanthracen mit Salpeter-Schwefelsäure: Dinitromonobromanthrachinon.

Durch die, den nitrirenden Einfluss der Salpetersäure erstärkende Mitwirkung der Schwefelsäure hoffte ich es zu erreichen, in das Bromanthrachinon, wie es durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure allein entsteht, eine oder mehr Nitrogruppen einzuführen.

Es wurde desshalb zuerst das bisher angewandte Nitrirungsgemisch von zwei Theilen Schwefelsäurehydrat und drei Theilen rauchender Salpetersäure angewandt; da aber hierbei die Lösung nur äusserst schwierig erfolgte, auch Brom- und Untersalpetersäure-Dämpfe nur spärlich sich entwickelten, so wurde statt Schwefelsäurehydrat die gleiche Menge rauchender Nordhäuser Schwefelsäure angewandt, wobei die Reaction ungleich heftiger schon in der Kälte eintrat, wenngleich eine vollständige Lösung auch hier erst nach langem Kochen und nur sehr schwierig erhalten werden kann.

Wie sich aus der Identität der Schmelzpunkte ergibt, entstehen bei Einwirkung der beiden Arten von Schwefelsäure mit Salpetersäure auf Tribromanthracen die gleichen Produkte.

Die allgemeinen Reactionserscheinungen sind analog den bei allen anderen Nitrirungen beobachteten, das Fällen, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Produktes geschah übereinstimmend mit dem sonstigen Verfahren.

Der erhaltene Körper ist von hellgelber Farbe und besitzt den Schmelzpunkt 157° C. Angestellte Untersuchungen mit Natrium und Aetzkalk zeigen, dass der Kör-

per Brom und Stickstoff enthält, die Chinonreaction erfolgt äusserst schön und charakteristisch. Das Produkt lässt sich nicht sublimiren, schmilzt vielmehr, ähnlich wie das Dinitrodibromanthrachinon, zu einer braunen, glasartig harten Masse, die sich grösstentheils wieder in Alkohol auflösen lässt.

Diese Thatsache erklärt mir die Erscheinung, warum beim Sublimiren des durch Nitriren mit Salpetersäure erhaltenen Produktes aus Tribromanthracen eine stickstoffhaltige Kohle zurückgeblieben war: Es ist jedenfalls der eben erhaltene Körper (Dinitromonobromanthrachinon) in geringer Menge als Nebenprodukt entstanden und war als nicht sublimirbar im Rückstand geblieben und theilweise verkohlt.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind folgende: Gute Lösungsmittel sind vor Allem Benzol und Eisessig, dann Chloroform; weniger leicht löst er sich in Alkohol und Aether. Die Reinigung desselben geschieht am besten durch Lösen in heissem Eisessig und Auskrystallisirenlassen in der Kälte, welches Verfahren mit derselben Portion öfters wiederholt wird. Es bleiben dabei geringe Mengen eines fast weissen unlöslichen Körpers zurück, der auf dem Platinblech mit leuchtender Flamme vollständig verbrennt. Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers liegt bei 213° C. (uncorr.); er besitzt eine schön gelbe Farbe und zeigt die schon oben für das Rohprodukt angeführten physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Die Verbrennungen, die mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd bei vorgelegter Kupfer- und Silber-Spirale ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen.

1) Angewandte Substanz = 0,3522 Grm.

CO_2 = 0,5650; C = 0,1540; C = 43,72%
H_2O = 0,0792; H = 0,0088; H = 2,49 „

2) Angewandte Substanz = 0,3200 Grm.

CO_2 = 0,5178; C = 0,1412; C = 44,12%

H_2O = 0,0576; H = 0,0064; H = 2,00 „

Die Brombestimmungen geschahen nach gewöhnlicher Weise auf gewichtsanalytischem Wege.

1) Angewandte Substanz = 0,3680 Grm.

AgBr = 0,1766; Br = 0,0755; Br = 20,51%

2) Angewandte Substanz = 0,3666 Grm.

AgBr = 0,1790; Br = 0,0765; Br = 20,87%

Diese erhaltenen Werthe mit der auf Dinitromonobromanthrachinon berechneten Formel verglichen, ergeben folgende Resultate.

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,56%	C = 43,72%; 44,12%
H = 1,32 „	H = 2,49 „ ; 2,00 „
Br = 21,22 „	Br = 20,51 „ ; 20,87 „

Beim Anreiben des Körpers mit wässriger Kalilauge in der Kälte zeigt sich keine bemerkbare Einwirkung, während beim Kochen grossentheils Lösung erfolgt und die Flüssigkeit sich dunkelrothbraun färbt.

Alkoholisches Ammoniak gibt zur Bildung eines rothen Körpers Veranlassung; auch wässriges Ammoniak wirkt beim Kochen insoweit ein, dass das Dinitrobromanthrachinon eine dunklere Farbe annimmt. Wasserstoff in statu nascendi wirkt sowohl in saurer als in alkalischer Lösung verändernd auf den Körper ein, sowie sich auch beim Zusatz von Anilin zur Lösung des Chinons in Alkohol ein Anilid zu bilden scheint.

V. Dibromanthracentetrabromid und rauchende Salpetersäure: Dinitrotetrabromanthrachinon.

Dieses Additions- und Substitutionsprodukt des Anthracens, dessen Darstellung und Eigenschaften ich schon gelegentlich der Darstellung von Tetra- und Tibromanthracen ausführlich besprach, wurde analog diesen Körpern mit der 10- bis 15-fachen Menge rauchender Salpetersäure (von 1,49 spec. Gew.) übergossen, wobei sich jedoch nur geringe Erwärmung und Dampfentwickelung zeigte (vgl. Hertel, Inaug.-Dissert., Freiburg 1878). Die Reaction, die sich im Ausstossen von Brom- und Untersalpetersäure-Dämpfen zu erkennen gibt, erfolgt erst bei starkem Kochen in bedeutenderem Maasse; überhaupt vollzieht sich die Lösung sehr langsam.

Die klar abgegossene oder, wenn nöthig, durch Glaswolle filtrirte salpetersaure Lösung wird mit viel kaltem Wasser gefällt und so nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen ein schön gelb gefärbtes Pulver erhalten.

Dasselbe gibt sich bald als Gemenge eines dunkler gefärbten und eines kaum gelblichen Körpers zu erkennen, die sich beide leicht durch längeres Digeriren mit kaltem Alkohol trennen lassen. Der fast weisse, pulverförmige Körper bleibt ungelöst im Rückstand, während die bräunliche Substanz sich in Alkohol leicht löst und daraus durch öfteres Umkrystallisiren in reinem Zustande erhalten werden kann.

Der Körper besitzt eine rothbraune Farbe, ist etwas hygroskopisch, intensiv bitter und zeigt mit Natriumamal-

gam die charakteristische Chinon-Reaction; nach den angestellten qualitativen Untersuchungen mit Aetzkalk und Natrium ist er brom- und stickstoffhaltig und hat den Schmelzpunkt 105° C. Er lässt sich nicht sublimiren und verkohlt oder verbrennt langsam unter starkem Aufblähen. Er ist leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, in Benzol, Aether und Eisessig. Die angestellten Analysen ergeben folgende Resultate:

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen geschahen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale.

1) Angewandte Substanz = 0,3240 Grm.
CO_2 = 0,3706; C = 0,1010; C = 27,25%
H_2O = 0,0261; H = 0,0029; H = 0,89 „

2) Angewandte Substanz = 0,4055 Grm.
CO_2 = 0,4040; C = 0,1102; C = 27,17%
H_2O = 0,0369; H = 0,0041; H = 1,01 „

Die Brombestimmungen wurden auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt, nachdem zuvor die Substanz mit Aetzkalk geglüht und das Brom mit Silber gefällt worden war.

1) Angewandte Substanz = 0,4390 Grm.
AgBr = 0,5323: Br = 0,2277; Br = 51,86%

2) Angewandte Substanz = 0,3746 Grm.
AgBr = 0,4584; Br = 0,1946; Br = 51,94%

Diese Zahlen führen zu der Formel eines Dinitrotetrabromanthrachinons, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt.

Berechnet für $C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$:	Gefunden:
C = 27,36%	C = 27,25%; 27,17%
Br = 52,11 „	Br = 51,86 „ ; 51,94 „
H = 0,32 „	H = 0,89 „ ; 1,01 „

Diese Verbindung zeigt die im Verlaufe meiner Arbeit an den analogen Produkten nachgewiesenen Reactionen ebenfalls im vollen Umfange, soweit sich dies bei nicht auf exacte Analysen gegründeten Versuchen feststellen lässt.

Bei Behandlung des Körpers mit wässriger Kalilauge erfolgt schon in der Kälte eine starke Einwirkung, und es entsteht eine fast schwarzbraune Lösung, die filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt ein braunrothes Produkt fallen lässt, das sich beim Schütteln mit Aether mit dunkelgelber Farbe löst. Beim Verdampfen der abgehobenen aetherischen Lösung hinterbleibt eine undeutlich krystallinische Masse, die sich wieder leicht in Ammoniak oder Alkalien auflöst, ferner in Alkohol und viel Wasser löslich ist; kurz die Eigenschaften eines Anthrols zeigt.

Das anscheinend ganz gleiche Produkt entsteht beim Behandeln des Dinitrotetrabromanthrachinons mit Kalilauge in der Hitze.

Bei der Einwirkung von Natrium-Amalgam auf die alkoholische Lösung des Chinons bildet sich unzweifelhaft Diamidoanthrachinon, wie dies schon nach Analogie der früher betrachteten Chinone zu erwarten war.

Es erfolgt, wie schon öfters erwähnt wurde, sofort eine tiefrothe Färbung der Lösung, die endlich constant bleibt, auch wenn längere Zeit Luft hindurch geleitet wird. Wird der Alkohol schliesslich verjagt und dann verdünnte Säure zugesetzt, so bildet sich ein braunrother Niederschlag, der mit schön rother Farbe sublimirt, stickstoffhaltig aber bromfrei ist und nach allen Eigenschaften wie auch seinem Schmelzpunkt nach als Diamidoanthrachinon zu identificiren ist.

Entsprechend den beim Dinitrodibromanthrachinon beobachteten Reactionen erhielt ich beim Behandeln des Dinitrotetrabromanthrachinons mit Salzsäure und Zinnchlorür ein rothes, bromhaltiges amidirtes Produkt.

Beim Einwirken von absolut alkoholischem und wässerig-alkoholischem Ammoniak verändert sich der Körper unzweifelhaft in Amidoprodukte, und es ist hierbei noch hervorzuheben, dass auch wässriges Ammoniak theilweise Lösung oder wenigstens Färbung der Substanz schon in der Kälte, mehr noch beim Erhitzen bewirkt.

Beim Zusammenbringen von Anilin mit der alkoholischen Lösung des Körpers scheint sich ein Anilid zu bilden.

Die Untersuchungen über diese interessanten Körper werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Ad. Claus im Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B. ausgeführt. Es bleibt mir zum Schlusse noch die angenehme Pflicht, Herrn Professor Claus, sowie Herrn Hofrath von Babo für die mir stets zu Theil gewordene Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszudrücken.

Freiburg, im November 1880.